

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Docket No. 206645US0/atp



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Takao NOGUCHI, et al.

SERIAL NO: 09/842,802

FILED: April 27, 2001

FOR: MULTILAYER THIN FILM AND ITS FABRICATION PROCESS AS WELL AS ELECTRON DEVICE

GAU:

EXAMINER:

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

JAPAN

APPLICATION NUMBER

2000-128230

MONTH/DAY/YEAR

April 27, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSM 10/98)

Frederick D. Vastine
Registration No. 27,013

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

F069445
09/842,802
OIP E JC139
AUG 21 2001
PATENT & TRADE MARK OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載
している事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 4月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-128230

出 願 人

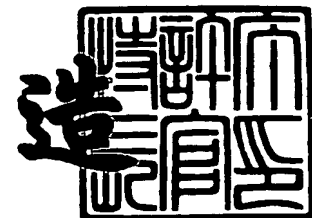
Applicant(s):

ティーディーケー株式会社

2001年 5月11日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3039306

【書類名】 特許願

【整理番号】 2000P105

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C30B 29/06

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー
 イ株式会社内

 【氏名】 野口 隆男

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー
 イ株式会社内

 【氏名】 矢野 義彦

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー
 イ株式会社内

 【氏名】 斉藤 久俊

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー
 イ株式会社内

 【氏名】 阿部 秀典

【特許出願人】

 【識別番号】 000003067

 【氏名又は名称】 ティーディーケー株式会社

 【代表者】 澤部 肇

【代理人】

 【識別番号】 100082865

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 石井陽一

 【電話番号】 3839-0367

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007146

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層薄膜その製造方法および電子デバイス

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Si 基板上にエピタキシャル成長した積層薄膜で、酸化物薄膜を含むバッファ層を有し、

前記バッファ層上に (100) または (001) 配向のペロブスカイト型酸化物薄膜を有し、前記ペロブスカイト型酸化物薄膜上にエピタキシャル成長した強誘電体薄膜を有する積層薄膜。

【請求項 2】 前記ペロブスカイト型酸化物薄膜が絶縁性を有する請求項 1 の積層薄膜。

【請求項 3】 前記ペロブスカイト型酸化物薄膜とバッファ層の酸化物薄膜との間に導電性薄膜を有する請求項 1 または 2 の積層薄膜。

【請求項 4】 前記ペロブスカイト型酸化物薄膜が $PbTiO_3$ からなる請求項 1 ～ 3 のいずれかの積層薄膜。

【請求項 5】 前記強誘電体薄膜が PZT からなる請求項 1 ～ 4 のいずれかの積層薄膜。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれかの積層薄膜を有する電子デバイス。

【請求項 7】 Si (100) 基板上に酸化物薄膜を含むバッファ層を形成し、

次いで (100) または (001) 配向のペロブスカイト型酸化物薄膜をエピタキシャル成長させ、

その上に強誘電体膜をエピタキシャル成長させる積層薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、強誘電体薄膜を含む積層薄膜、その製造方法と、この積層薄膜を備えた電子デバイスに関する。前記積層薄膜は、半導体記憶装置、赤外線センサ等の薄膜強誘電体素子、あるいは AFM (原子間力顕微鏡) プローブ等により強誘電体を分極反転させて情報を記録する記録媒体、移動体通信機等に利用される薄

膜振動子、薄膜VCO、薄膜フィルタ、液体噴射装置等を利用される薄膜圧電体素子、などに適用されるものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体結晶基板であるSi基板上に、強誘電体膜を形成し、集積化した電子デバイスが考案され、盛んに研究されている。例えば、不揮発性メモリー等の半導体記憶装置、薄膜バルク波共振子 (Film Bulk Acoustic Resonator : FBAR)、薄膜VCO、薄膜フィルタ等が挙げられる。これらの電子デバイスにおいて、最適なデバイス特性およびその再現性を確保するためには、多結晶体では粒界による物理量の攪乱のため、良好なデバイス特性を得ることが難しく、できるだけ完全な単結晶に近いエピタキシャル膜が望まれる。また、強誘電体の多くは分極軸が[001]方向なので、優れた強誘電特性を得るためには、エピタキシャル成長した強誘電体膜は(001)配向であることが好ましい。

【0003】

強誘電体薄膜の代表的なものとして、 PbTiO_3 、PZT、 BaTiO_3 等のペロブスカイト型酸化物が挙げられる。これらのペロブスカイト型酸化物薄膜をSi単結晶基板上に容易にエピタキシャル成長させるために、本発明者らは、特開平9-110592号等を開示されている方法を提案している。

【0004】

これらの強誘電体薄膜のうち、PZTは、強誘電体として好ましい特性を示すだけでなく、優れた圧電特性をも備える材料でもあるため、Si上へエピタキシャル成長させることによって、様々な電子デバイスへの応用が最も期待される材料の一つとなっている。

【0005】

PZTをSi基板上に形成する試みはこれまでにいくつかなされているが、その多くは(101)や(111)等の方位に配向した膜、あるいは多結晶膜であり、PZT膜をSi基板上にエピタキシャル成長させることは極めて難しい。

【0006】

そのような中で、本発明者らは、上述の特開平9-110592号公報、およ

び特開平 1 0 - 2 2 3 4 7 6 号公報、特開平 1 1 - 2 6 2 9 6 号公報等において、 $\text{Si}(100)$ 基板上に P Z T 等の強誘電体薄膜を (001) 配向でエピタキシャル成長する方法を示している。

【 0 0 0 7 】

本発明者らは、これらのエピタキシャル成長した P Z T 等の強誘電体薄膜、およびその強誘電体薄膜を用いた電子デバイスに対して検討を重ねた結果、 $\text{Si}(100)$ 基板上にまず PbTiO_3 等のペロブスカイト型酸化物薄膜をエピタキシャル成長させ、その上に P Z T 等の強誘電体膜をエピタキシャル成長させることにより、より一層特性に優れた強誘電体膜が得られることを見いだした。

【 0 0 0 8 】

これまでに、P Z T 等のペロブスカイト型強誘電体の下地に PbTiO_3 等の層を下地として、その上に P Z T 等の強誘電体を形成した構造は知られている。

【 0 0 0 9 】

例えば、特開平 6 - 5 7 4 1 1 号公報では、 Si 等の基板上に Ti 等の緩衝層を介して Pt 等の導電性皮膜を形成し、その上に下地誘電体層をスパッタ法で形成した後、ペロブスカイト型酸化物誘電体層をスパッタ法で形成した構造が記載されており、これにより結晶性の優れたピンホールの少ない誘電体薄膜が得られることが記載されている。また、特開平 6 - 2 9 0 9 8 3 号公報では、 Zr を含まないペロブスカイト型誘電体膜と、 Zr を含むペロブスカイト型誘電体薄膜との積層構造を有する誘電体薄膜が記載されており、 500°C 以下の基板温度で誘電体薄膜を作製できることが記されている。特開平 7 - 9 9 2 5 2 号公報には、基板上にチタン酸鉛膜を形成し、その上にチタンジルコン酸鉛膜を形成する製造方法、および半導体装置が記載されており、ゾルーゲル法で P Z T 薄膜を形成する場合、パイロクロア相からペロブスカイト相への相転移温度を 100°C 低下させる効果があることが記されている。特開平 6 - 8 9 9 8 6 号公報では、P Z T 等からなる主絶縁体層と、 PbTiO_3 等からなる副絶縁体層が接している構造が記載されており、MOCVD 法を用いて多結晶の強誘電体膜を作製する際に、結晶性に優れ、リークの少ない強誘電体膜が形成できるとしている。

【 0 0 1 0 】

以上の例は、いずれも多結晶膜であり、一般に、多結晶の電極上に、強誘電体膜を形成させた場合、結晶性の良好な膜を得ることは困難である。このような場合、 PbTiO_3 等の下地層を形成してその上に PZT 等の強誘電体膜を形成することで、PZT に比べ PbTiO_3 の方がペロブスカイト型の核を形成しやすいため、PZT の結晶化を促し結晶化温度や形成温度を下げたり、結晶性を向上することができると思われる。

【0011】

一方、基板上的エピタキシャル膜について、 PbTiO_3 等の下地層が検討されている例には、次のようなものがある。特開平 7-172984 号公報では、実施例において、MgO 上に Pt を形成し、その上に PLT 薄膜の初期層と PZT 薄膜の主堆積層を形成している。このうち、PLT 初期層はほぼ完全なエピタキシャル膜であると記されていることから、その上の PZT 主堆積層はエピタキシャル膜またはそれに近い結晶性の膜であると考えられる。同公報では、PLT 初期層を形成することにより、初期層のない場合より 50℃ 低い温度で、PZT を形成することができるとしている。特開平 7-193135 号公報では、GaAs 基板上で、基板上的第 1 層として Pb と Ti を主成分とするペロブスカイト型強誘電体薄膜、第 2 層として Pb、Ti および Zr を主成分とするペロブスカイト型強誘電体薄膜を形成した構造が記載されている。同公報の実施例では、GaAs (100) 基板上に第 1 層として PLT、第 2 層として PZT を形成しており、それにより、それまでは結晶性の良い薄膜を形成することが困難であった PZT または PLZT の、c 軸に配向した薄膜が得られたとしている。

【0012】

このように基板上的エピタキシャル膜について、 PbTiO_3 等の下地層が検討されている例はあるが、Si 基板上にエピタキシャル成長した強誘電体膜で、検討された例はない。また、本出願人による特開平 9-110592 号公報、および特開平 10-223476 号公報、特開平 11-26296 号公報等に開示された方法で Si 基板上にエピタキシャル成長させた場合、強誘電体膜は成長の最初からペロブスカイト構造の結晶を基板表面の結晶の原子配列に一致させて堆積していくため、 PbTiO_3 等の下地層を形成せずとも、ほぼ完全な結晶性の

エピタキシャル膜が得られる。S i 基板上のエピタキシャル膜において、P b T i O₃ 等のペロブスカイト型酸化物の下地層を用いて形成した強誘電体薄膜が、下地層を用いない場合に比べて優れた特性を有することは、本発明によって初めて見いだされたものである。

【 0 0 1 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、S i 基板上で、より一層特性に優れた強誘電体薄膜を含む積層薄膜、その製造方法、およびその積層薄膜を有する電子デバイスを提供することである。

【 0 0 1 4 】

また、半導体であるS i 単結晶基板上に形成した本発明による優れた特性の強誘電体薄膜を含む積層薄膜を用い、移動体通信機等に利用される薄膜振動子、薄膜V C O、薄膜フィルタ、液体噴射装置等に利用される薄膜圧電体素子、半導体記憶装置、赤外線センサ等の薄膜強誘電体素子、あるいはA F M（原子間力顕微鏡）プローブ等により強誘電体を分極反転させて情報を記録する記録媒体などを提供することを目的とする。

【 0 0 1 5 】

【課題を解決するための手段】

このような目的は、下記（１）～（７）の本発明により達成される。

（１） S i 基板上にエピタキシャル成長した積層薄膜で、酸化物薄膜を含むバッファ層を有し、

前記バッファ層上に（１００）または（００１）配向のペロブスカイト型酸化物薄膜を有し、前記ペロブスカイト型酸化物薄膜上にエピタキシャル成長した強誘電体薄膜を有する積層薄膜。

（２） 前記ペロブスカイト型酸化物薄膜が絶縁性を有する上記（１）の積層薄膜。

（３） 前記ペロブスカイト型酸化物薄膜とバッファ層の酸化物薄膜との間に導電性薄膜を有する上記（１）または（２）の積層薄膜。

（４） 前記ペロブスカイト型酸化物薄膜がP b T i O₃ からなる上記（１）

～ (3) のいずれかの積層薄膜。

(5) 前記強誘電体薄膜が P Z T からなる上記 (1) ～ (4) のいずれかの積層薄膜。

(6) 上記 (1) ～ (5) のいずれかの積層薄膜を有する電子デバイス。

(7) S i (1 0 0) 基板上に酸化物薄膜を含むバッファ層を形成し、
次いで (1 0 0) または (0 0 1) 配向のペロブスカイト型酸化物薄膜をエピタキシャル成長させ、

その上に強誘電体膜をエピタキシャル成長させる積層薄膜の製造方法。

【0 0 1 6】

【作用】

本発明者らは、S i 基板上にエピタキシャル成長した強誘電体薄膜を有する積層薄膜において、強誘電体薄膜、およびその強誘電体薄膜を用いた電子デバイスに対して検討を重ねた結果、S i (1 0 0) 基板上にまず P b T i O₃ 等のペロブスカイト型酸化物薄膜をエピタキシャル成長させ、その上に P Z T 等の強誘電体膜をエピタキシャル成長させることにより、より一層特性に優れた強誘電体膜が得られることを見いだした。

【0 0 1 7】

そして、半導体である S i 単結晶基板上に形成した本発明による優れた特性の強誘電体薄膜を含む積層薄膜を用いれば、移動体通信機等に利用される薄膜振動子、薄膜 V C O、薄膜フィルタ、液体噴射装置等に利用される薄膜圧電体素子、半導体記憶装置、赤外線センサ等の薄膜強誘電体素子、あるいは A F M (原子間力顕微鏡) プローブ等により強誘電体を分極反転させて情報を記録する記録媒体などの各種分野に適用する際に極めて有用である。

【0 0 1 8】

【発明の実施の形態】

本発明の積層薄膜は、S i 基板上に、バッファ層を介してエピタキシャル成長した (1 0 0) または (0 0 1) 配向のペロブスカイト型酸化物薄膜が形成されており、前記ペロブスカイト型酸化物薄膜上にエピタキシャル成長した強誘電体薄膜が形成されている。

【 0 0 1 9 】

なお、本明細書において薄膜が例えば (0 0 1) 配向であるとは、膜面とほぼ平行に (0 0 1) 面が存在していることを意味する。

【 0 0 2 0 】

本明細書における単一配向膜とは、基板表面と平行に目的とする結晶面が揃っている結晶化膜のことを意味する。具体的には、X線回折 (X R D) による測定を行ったとき、目的とする面以外のものの反射ピーク強度が目的とする面の最大ピーク強度の 1 0 % 以下、好ましくは 5 % 以下である膜である。例えば、(0 0 L) 単一配向膜、すなわち c 面単一配向膜は、膜の $2\theta - \theta$ X線回折で (0 0 L) 面以外の反射強度が、(0 0 L) 面反射の最大ピーク強度の 1 0 % 以下、好ましくは 5 % 以下のものである。なお、本明細書において (0 0 L) は、(0 0 1) 系列の面、すなわち (0 0 1) や (0 0 2) などの等価な面を総称する表示である。

【 0 0 2 1 】

また、本明細書においてエピタキシャル膜とは、第一に、上述した単一配向膜である必要がある。本明細書におけるエピタキシャル膜の第二の条件は、膜面内を x - y 面とし、膜厚方向を z 軸としたとき、結晶が x 軸方向、y 軸方向および z 軸方向に共に揃って配向していることである。このような配向は、R H E E D 評価でスポット状またはストリーク状のシャープなパターンを示すことで確認できる。例えば、表面に凹凸が存在するバッファ層において結晶配向に乱れがある場合、R H E E D 像はシャープなスポット状とはならず、リング状に伸びる傾向を示す。上記した二つの条件を満足すれば、エピタキシャル膜といえる。

【 0 0 2 2 】

また、本明細書において、エピタキシャル成長した膜とは、エピタキシャル膜を含むが、その他に成長時にエピタキシャル膜であって、室温でドメイン構造膜である薄膜も含む。P Z T 薄膜等の正方晶ペロブスカイト型酸化物薄膜の場合、成長温度で立方晶の (1 0 0) エピタキシャル膜として成長し、成長後、冷却する間に正方晶に相転移して、(1 0 0) 配向と (0 0 1) 配向とが混在する 9 0 度ドメイン構造膜も含まれる。

【 0 0 2 3 】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

〔バッファ層〕

本発明で用いられるバッファ層は酸化物の単層あるいは複数の酸化物を積層したもの、またはそれらの酸化物上に導電性薄膜を積層したものである。バッファ層は、ペロブスカイト型酸化物と基板との間に設けられ、ペロブスカイト型酸化物を Si 基板上に高品質にエピタキシャル成長させる役割を持つ。バッファ層は、また、絶縁体としての機能、および F B A R 素子等のビアホールエッチング加工時のエッチングストッパ層としても機能する。導電性薄膜を積層したバッファ層は、電極としても機能する。導電性薄膜上に、強誘電体薄膜を形成すれば、特性の良好な薄膜バルク共振器等の各種電子デバイスが実現する。

【 0 0 2 4 】

結晶性の良好な強誘電体薄膜を得るためには、バッファ層を単結晶に近いエピタキシャル膜として形成することが必要となる。このような要求に対し、本出願人らの特開平 9 - 1 1 0 5 9 2 号公報に示される方法、すなわち、Si 単結晶基板上に (0 0 1) 配向の ZrO_2 薄膜、安定化ジルコニア薄膜、希土類元素酸化物薄膜等を含む層を設け、この上に $BaTiO_3$ 等からなる (0 0 1) 配向のペロブスカイト層を形成し、このペロブスカイト層上に Pt 等からなる導電性薄膜を形成する方法を用いることが好ましい。ペロブスカイト層を設けるのは、 ZrO_2 (0 0 1) 薄膜上に Pt 薄膜を直接形成すると、Pt は (1 1 1) 配向または多結晶となり、Pt (1 0 0) 単一配向膜を形成することができないからである。これは、 ZrO_2 (0 0 1) 面と Pt (1 0 0) 面の格子不整合が大きいために、Pt はエピタキシャル成長するよりも、すなわち (1 0 0) 面を成長面として成長するよりも、エネルギー的に安定な (1 1 1) 面を成長面として成長するからである。

【 0 0 2 5 】

バッファ層には、特開平 1 1 - 3 1 2 8 0 1 号公報に記載された積層薄膜を用いてもよい。同公報に記載された積層薄膜は、ファセットを有するバッファ層上に導電性薄膜を形成しているため、 $BaTiO_3$ 薄膜等の多元組成のペロブスカ

イト型薄膜を形成する必要がない。そのため、より容易に良好な結晶性のエピタキシャル導電性薄膜を作製することができる。同公報に記載されたバッファ層は、導電性薄膜との界面が $\{111\}$ ファセット面を含むことが特徴である。このバッファ層は、立方晶 (100) 配向、正方晶 (001) 配向または単斜晶 (001) 配向のエピタキシャル膜なので、そのファセット面は、 $\{111\}$ ファセット面である。導電性薄膜は、バッファ層の $\{111\}$ ファセット面上に $\{111\}$ 配向膜としてエピタキシャル成長する。導電性薄膜の成長に伴って、ファセット面により構成される凹部は埋められ、最終的に、導電性薄膜の表面は平坦となり、かつ、この表面は基板表面に平行となる。この表面は、立方晶 (100) 面となるが、結晶格子の歪み等により正方晶 (001) 面となることもある。

【0026】

バッファ層のファセット面が存在する表面に設けられる導電性薄膜は、前述したように、ファセット面により構成される凹部を埋めながら成長し、最終的に導電性薄膜表面は平坦となり、かつ、基板表面に平行となる。

【0027】

導電性薄膜は、通常、膜面と平行に (100) 面が配向した立方晶エピタキシャル膜となっているが、応力によって結晶が変形して、例えば正方晶 (001) 配向のエピタキシャル膜となることもある。

【0028】

導電性薄膜は、Pt、Ir、Pd、Rh、およびAuの少なくとも1種を主成分とすることが好ましく、これらの金属の単体またはこれらの金属を含む合金から構成されることが好ましい。また、導電性薄膜は、組成の異なる2種以上の薄膜から構成された積層薄膜であってもよい。導電性薄膜は、金属薄膜と導電性酸化物薄膜との積層薄膜であっても良い。積層薄膜の場合、各導電性薄膜の層間に絶縁性の薄膜が形成されていても良い。

【0029】

導電性薄膜は、その上に形成される強誘電体薄膜などの機能性薄膜に効果的に電界などを印加することができる。

【0030】

導電性薄膜の厚さは、好ましくは10～500nm、より好ましくは50～200nmである。薄すぎると、結晶性、表面性が損なわれる。厚すぎると、FBAR等の圧電体素子に用いた場合に共振特性が損なわれる。バッファ層表面がファセット面により構成されるバッファ層を用いた場合には、バッファ層の凹凸を埋めるために厚さを30nm以上とすることが好ましく、100nm以上の厚さとすれば、十分な表面平坦性が得られる。また、電極として十分に機能させるためには、厚さを50～500nmとすることが好ましい。

【0031】

導電性薄膜の比抵抗は、好ましくは $10^{-7} \sim 10^3 \Omega \text{cm}$ 、より好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-2} \Omega \text{cm}$ である。なお、バッファ層とSi基板との間に、バッファ層の形成過程において SiO_2 層が生じる場合があるが、この SiO_2 層はバッファ層がエピタキシャル成長し始めた後にSi表面が酸化されることにより形成されるものと見られ、バッファ層のエピタキシャル成長を阻害するものではない。したがって、この SiO_2 層は存在していても良い。

【0032】

〔ペロブスカイト型酸化物薄膜〕

ペロブスカイト型酸化物薄膜は、バッファ層上に接して形成されている。

【0033】

ペロブスカイト型酸化物薄膜は、その上に形成される強誘電体膜の結晶性を良好なものとするために、バッファ層に対してエピタキシャル成長していることが必要となる。ペロブスカイト型酸化物薄膜が立方晶の場合には(100)単一配向したエピタキシャル膜であることが好ましい。正方晶である場合には(001)単一配向膜であることが好ましいが、Si基板からの応力によって(100)配向と(001)配向の90度ドメイン構造となっても良い。

【0034】

ペロブスカイト型酸化物薄膜は、絶縁性を有することが好ましい。ペロブスカイト型酸化物薄膜の比抵抗は、好ましくは $10^3 \Omega \text{cm}$ 以上、より好ましくは $10^6 \sim 10^{12} \Omega \text{cm}$ 程度である。

【0035】

ペロブスカイト型酸化物薄膜の材料としては、 BaTiO_3 、 PbTiO_3 、希土類元素含有チタン酸鉛が好ましく、 PbTiO_3 がさらに好ましい。 PbTiO_3 とすれば、その上に P Z T 等の P b 系強誘電体薄膜が形成しやすくなる。

【0036】

ペロブスカイト型酸化物薄膜の厚さは、その上に形成される強誘電体薄膜の機能の低下を引き起こさない程度に薄くするほうが好ましいが、薄すぎるとこの層を設ける効果が無くなる。具体的には、5～100nmが好ましく、10～50nmがさらに好ましい。

【0037】

〔強誘電体薄膜〕

強誘電体薄膜は、ペロブスカイト型酸化物薄膜上に設けられる。強誘電性、圧電性など、要求される機能に応じて適宜選択すればよいが、例えば以下の材料が好適である。

【0038】

(A) ペロブスカイト型材料：希土類元素含有チタン酸鉛、P Z T（ジルコンチタン酸鉛）、P L Z T（ジルコンチタン酸ランタン鉛）等の P b 系ペロブスカイト化合物；B i 系ペロブスカイト化合物など。以上のような単純、複合、層状の各種ペロブスカイト化合物。

【0039】

なお、本明細書では、 PbTiO_3 などのように ABO_x における O の比率 x をすべて 3 として表示してあるが、 x は 3 に限定されるものではない。ペロブスカイト材料によっては、酸素欠陥または酸素過剰で安定したペロブスカイト構造を組むものがあるので、 ABO_x において、 x の値は、通常、2.7～3.3 程度である。また、 A/B は 1 に限定されるものではない。 A/B を変えることにより、強誘電特性や圧電特性などの電気的特性、および表面平坦性や結晶性を変化させることができる。従って、 A/B は必要とされる強誘電体薄膜の特性に応じて変化させてもよい。通常、 A/B は 0.8～1.3 程度である。なお、 A/B は、蛍光 X 線分析法から求めることができる。

【0040】

なお、上記 P Z T は、 $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ 系の固溶体である。また、上記 P L Z T は、P Z T に L a がドーピングされた化合物であり、 ABO_3 の表記に従えば、例えば (P b : 0.89~0.91、L a : 0.11~0.09) (Z r : 0.65、T i : 0.35) O_3 のように表される。

【 0 0 4 1 】

ペロブスカイト型強誘電体の中では、P Z T が、強誘電特性の他に圧電特性にも優れるため、好ましい。P Z T 薄膜の組成は、 $\text{Ti} / (\text{Ti} + \text{Zr})$ 原子比として、0.60 から 0.90 の範囲が好ましく、0.70 から 0.85 の範囲がさらに好ましい。0.60 より T i の割合の少ない組成域では強誘電特性、あるいは共振特性が悪化する。一方、T i の割合が多すぎると、絶縁性が悪化する。

【 0 0 4 2 】

希土類元素含有チタン酸鉛としては、原子比率が
 $(\text{Pb} + \text{R}) / \text{Ti} = 0.8 \sim 1.3$ 、
 $\text{Pb} / (\text{Pb} + \text{R}) = 0.5 \sim 0.99$
 の範囲、特に、
 $(\text{Pb} + \text{R}) / \text{Ti} = 0.9 \sim 1.2$ 、
 $\text{Pb} / (\text{Pb} + \text{R}) = 0.7 \sim 0.97$
 の範囲にある組成のものを用いることが好ましい。この組成の希土類元素含有チタン酸鉛は、特開平 1 0 - 1 7 3 9 4 号公報に開示されている。

【 0 0 4 3 】

(B) タングステンブロンズ型材料：SBN (ニオブ酸ストロンチウムバリウム)、PBN (ニオブ酸鉛バリウム) 等のタングステンブロンズ型酸化物など。

【 0 0 4 4 】

タングステンブロンズ型材料としては、強誘電体材料集の Landoit-Borenstein .Vol.16 記載のタングステンブロンズ型材料が好ましい。具体的には、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 PbNb_2O_6 、 PbTa_2O_6 、 BaTa_2O_6 、 $\text{PbNb}_4\text{O}_{11}$ 、 PbNb_2O_6 、 SrNb_2O_6 、 BaNb_2O_6 等やこれらの固溶体が好ましく、特に、 $\text{SBN} [(\text{Ba}, \text{Sr})\text{Nb}_2\text{O}_6]$ や $\text{PBN} [(\text{Ba}, \text{Pb})\text{Nb}_2\text{O}_6]$ が好ましい。

【 0 0 4 5 】

強誘電体薄膜は、下地のペロブスカイト型酸化物薄膜上にエピタキシャル成長していることが必要である。強誘電体薄膜が正方晶である場合には (0 0 1) 単一配向膜であることが好ましいが、S i 基板からの応力によって (1 0 0) 配向結晶と (0 0 1) 配向結晶からなる 9 0 度ドメイン構造となっても良い。

【 0 0 4 6 】

〔製造方法〕

バッファ層、ペロブスカイト型酸化物薄膜、および強誘電体薄膜の形成方法は特に限定されず、S i 単結晶基板上にこれらをエピタキシャル膜として形成可能な方法から適宜選択すればよいが、好ましくは蒸着法、特に、前記特開平 9 - 1 1 0 5 9 2 号公報や、本出願人による特開平 1 0 - 2 8 7 4 9 4 号公報等の開示されている蒸着法を用いることが好ましい。

【 0 0 4 7 】

以下、製造方法の具体例として、安定化ジルコニア薄膜、および P t 薄膜の積層構造からなるバッファ層、P b T i O₃ からなるペロブスカイト型酸化物薄膜、P Z T からなる強誘電体薄膜を用いた積層薄膜の形成について説明する。

【 0 0 4 8 】

この製造方法を実施するにあたっては、例えば図 1 に示すような構成の蒸着装置 1 を用いることが望ましい。

【 0 0 4 9 】

この蒸着装置 1 は、真空ポンプ P が設けられた真空槽 1 a を有し、この真空槽 1 a 内には、下部に基板 2 を保持するホルダ 3 が配置されている。このホルダ 3 は、回転軸 4 を介してモータ等の回転手段 5 に接続されており、この回転手段 5 によって回転され、基板 2 をその面内で回転させることができるようになっている。上記ホルダ 3 は、基板 2 を加熱するヒータ等の加熱手段 6 を内蔵している。

【 0 0 5 0 】

蒸着装置 1 は、酸化性ガス供給装置 7 を備えており、この酸化性ガス供給装置 7 の酸化性ガス供給口 8 は、上記ホルダ 3 の直ぐ下方に配置されている。これによって、酸化性ガスは、基板 2 近傍でその分圧が高くされるようになっている。

ホルダ 3 のさらに下方には、Z r 等を供給する第 1 蒸発部 9、T i O_x (x = 1, 6 7) 等を供給する第 2 蒸発部 1 0、および P b O 等を供給する第 3 蒸発部 1 1 が配置されている。これら各蒸発部には、それぞれの蒸発源の他に、蒸発のためのエネルギーを供給するエネルギー供給装置（電子線発生装置、抵抗加熱装置等）が配置されている。

【 0 0 5 1 】

まず、上記ホルダに基板をセットする。この製造方法では、均質な薄膜を大面積基板、例えば 1 0 c m² 以上の面積を持つ基板上に形成することができる。これにより、本発明の積層薄膜を有する電子デバイスを、従来に比べて極めて安価なものとすることができる。なお、基板の面積の上限は特にないが、現状では 4 0 0 c m² 程度である。また、ウエハ全面ではなく、部分的にマスク等で選択して積層薄膜を形成することも可能である。

【 0 0 5 2 】

バッファ層の形成前に、S i 基板に表面処理を施すことが好ましい。基板の表面処理は、例えば前記特開平 9 - 1 1 0 5 9 2 号公報や、特開平 1 0 - 2 8 7 4 9 4 号公報などに記載された処理方法を利用することが好ましい。

【 0 0 5 3 】

このような表面処理後、基板表面の S i 結晶は S i 酸化物層により被覆されて保護された状態となっている。そして、この S i 酸化物層は、バッファ層形成の際に基板表面に供給される Z r 等の金属によって還元され、除去される。

【 0 0 5 4 】

次に、バッファ層を形成する。安定化ジルコニアと P t との積層構造からなるバッファ層の形成には、特開平 1 1 - 3 1 2 8 0 1 号公報に記載された製造方法を用いるのが好ましい。その他の構造のバッファ層を形成する場合にも、前記特開平 1 1 - 3 1 2 8 0 1 号公報、特開平 9 - 1 1 0 5 9 2 号公報等に記載される方法を用いることが好ましい。

【 0 0 5 5 】

ペロブスカイト型酸化物薄膜の形成は、前記特開平 9 - 1 1 0 5 9 2 号公報等に記載された方法を用いて行うことが好ましい。P b T i O₃ の形成の際には、

基板温度は500～750℃とすることが好ましく、550～650℃とすることがさらに好ましい。基板温度が低すぎると結晶性の高い膜が得られにくく、基板温度が高すぎると再蒸発による組成ずれを生じたり膜の表面の凹凸が大きくなりやすい。なお、蒸着時に真空槽内に微量の酸素ラジカルを導入することにより原料の再蒸発を低減することができる。具体的には、例えば $PbTiO_3$ 薄膜において、 Pb または PbO の再蒸発を抑制する効果がある。

【0056】

ペロブスカイト型酸化物薄膜に用いる材料のa軸の格子定数が、その上に作製する強誘電体薄膜に用いる材料のa軸の格子定数より小さい場合には、ミスフィットによる弾性歪みを利用して強誘電体膜をc軸方向に伸長させることができ、ペロブスカイト型酸化物薄膜と強誘電体薄膜の界面から数十ナノメートルの厚さまで(001)配向した強誘電体膜を得ることができる。

【0057】

次に強誘電体薄膜を形成する。 Si 基板上にエピタキシャル成長した $PbTiO_3$ 上に、さらに PZT 等の強誘電体薄膜をエピタキシャル成長させる方法は知られておらず、本発明により新たに見いだされた。以下、強誘電体薄膜として PZT を形成する場合について詳細に説明する。

【0058】

ペロブスカイト型酸化物薄膜上への PZT 薄膜の形成は、酸化性ガスを導入しながら、 PbO 、 TiO_x ($x=1.67$)、 Zr をそれぞれの蒸発源から供給して行うのが好ましい。酸化性ガスには、酸素、オゾン、原子状酸素、 NO_2 、ラジカル酸素等を用いることができるが、酸化性ガスの一部もしくは大部分をラジカル化した酸素を用いることが好ましい。これにより、 PZT 薄膜の形成時において、 Pb または PbO の再蒸発を抑えることができる。鉛の蒸発源として PbO を用いる理由は、 PbO が Pb に比べて高温の基板上で再蒸発しにくく、付着率が高いためである。また、チタンの蒸発源として TiO_x を用いる理由も、同様に付着率が高いからである。 TiO_x のかわりに Ti を用いると、 PbO が Ti に酸素を奪われ Pb となり再蒸発してしまうので、好ましくない。なお、 TiO_x における x は、好ましくは $1 \leq x < 1.9$ 、より好ましくは $1 \leq x < 1.$

8、さらに好ましくは $1.5 \leq x \leq 1.75$ 、特に好ましくは $1.66 \leq x \leq 1.75$ である。このような TiO_x は、熱エネルギーを加えると真空槽内で溶融し、安定した蒸発速度が得られる。

【0059】

PZT形成時の基板温度は $500 \sim 650^\circ\text{C}$ とするのが好ましい。成膜速度は、好ましくは $0.050 \sim 1.000 \text{ nm/s}$ 、より好ましくは $0.100 \sim 0.500 \text{ nm/s}$ である。成膜速度が遅すぎると成膜速度を一定に保つのが難しく、膜が不均質になりやすい。一方、成膜速度が速すぎると、膜の結晶性が悪化する。

【0060】

TiO_x および Zr は、供給したほぼ全量が基板上に成長する PZT 結晶に取り込まれるので、目的とする組成比に対応した比率の蒸発速度で基板上に供給すればよい。しかし、 PbO は蒸気圧が高いので組成ずれを起こしやすく、制御が難しい。この形成方法では、この PbO の特性を逆に利用し、 PbO 蒸発源からの基板への供給量比を、形成される PZT 膜結晶における比率に対し過剰とする。過剰供給の度合いは、蒸発源から供給される Pb と $(Ti + Zr)$ との原子比 $Pb / (Ti + Zr)$ を $E [Pb / (Ti + Zr)]$ とし、そのとき形成される強誘電体薄膜中の Pb と $(Ti + Zr)$ との原子比 $Pb / (Ti + Zr)$ を $F [Pb / (Ti + Zr)]$ としたとき、これらの関係が、 $E [Pb / (Ti + Zr)] / F [Pb / (Ti + Zr)] = 1.5 \sim 3.5$ 、好ましくは $E [Pb / (Ti + Zr)] / F [Pb / (Ti + Zr)] = 1.7 \sim 2.5$ 、より好ましくは $E [Pb / (Ti + Zr)] / F [Pb / (Ti + Zr)] = 1.9 \sim 2.3$ となるものである。過剰な PbO あるいはペロブスカイト構造に組み込まれない PbO は基板表面で再蒸発し、基板上にはペロブスカイト構造の PZT 膜だけが成長することになる。 $E [Pb / (Ti + Zr)] / F [Pb / (Ti + Zr)]$ が小さすぎると、膜中に Pb を十分に供給することが困難となり、膜中の $Pb / (Ti + Zr)$ の比率が低くなりすぎて結晶性の高いペロブスカイト構造とならない。一方、 $E [Pb / (Ti + Zr)] / F [Pb / (Ti + Zr)]$ が大きすぎると、膜中の $Pb / (Ti + Zr)$ の比率が大きくなりすぎて、ペロブスカイト相の他に他の Pb リッチ相が出現し、ペロブスカイト単相構造が得られなくなる。

【 0 0 6 1 】

以上説明したように、PbOおよびTiO_xを蒸発源として用いて付着率を高め、ラジカル酸素により強力に酸化し、かつ基板温度を所定範囲に設定することにより、Pbの過不足のないほぼストイキオメトリのPZT結晶が基板上に自己整合的に成長する。この方法は、ストイキオメトリの鉛系ペロブスカイト結晶薄膜を製造する画期的な方法であり、結晶性の極めて高い強誘電体薄膜が得られる方法である。

【 0 0 6 2 】

成膜面積が10cm²程度以上である場合、例えば直径2インチの基板の表面に成膜するときには、図1に示すように基板を回転させ、酸化性ガスを基板表面の全域に万遍なく供給することにより、成膜領域全域で酸化反応を促進させることができる。これにより、大面積でしかも均質な膜の形成が可能となる。このとき、基板の回転数は10rpm以上であることが望ましい。回転数が低いと、基板面内で膜厚の分布が生じやすい。基板の回転数の上限は特にないが、通常は真空装置の機構上120rpm程度となる。

【 0 0 6 3 】

以上、強誘電体薄膜の形成方法の詳細を説明したが、この方法は、従来の真空蒸着法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法などとの比較において特に明確なように、不純物の介在の余地のない、しかも制御しやすい操作条件下で実施しうるため、再現性よく完全性が高い目的物を大面積で得るのに好適である。

【 0 0 6 4 】

さらに、この方法においてMBE装置を用いても、全く同様にして目的とする薄膜を得ることができる。

【 0 0 6 5 】

以上ではPZT薄膜を形成する方法について説明したが、この方法は、他のPb系強誘電体材料からなる薄膜の形成にも適用でき、これらの場合でも同様な効果が得られる。また、Bi系酸化物薄膜にも適用できる。Bi系酸化物薄膜においても、真空中でBiの蒸気圧が高いために、これまで組成制御が不十分であっ

たが、この方法において PbO 蒸発源を Bi_2O_3 蒸発源に替えることで同様に形成できることを確認している。 Bi 系の場合も、 Bi が過不足無く自己整合的に結晶に取り込まれ、ストイキオメトリの強誘電体薄膜結晶が得られる。

【 0 0 6 6 】

〔電子デバイス〕

本発明の積層薄膜は、半導体プロセスにより加工して、キャパシタおよび FET のゲートとして構成した半導体記憶装置、赤外線センサ等の薄膜強誘電体素子、AFM（原子間力顕微鏡）プローブ等により強誘電体を分極反転させて情報を記録する記録媒体、あるいは、移動体通信機等に利用される、FBAR等の薄膜振動子、薄膜 VCO、薄膜フィルタ、液体噴射装置等に利用される薄膜圧電体素子、などに適用することができる。これらのなかでも特に FBAR 等の薄膜振動子、薄膜 VCO、薄膜フィルタが好ましい。

【 0 0 6 7 】

半導体プロセスによる加工は、積層薄膜の形成後、あるいは形成の途中の過程のいずれで行っても良い。例えば、導電性薄膜を含むバッファ層を形成した後、導電性薄膜をエッチング等により部分的に除去したバッファ層上に、ペロブスカイト型酸化物薄膜を形成しても良い。

【 0 0 6 8 】

バッファ層の一部を除去した後にペロブスカイト型酸化物薄膜を形成する場合、バッファ層が除去された部分は、 Si 基板が露出していたり、あるいはバッファ層の一部が残っていてもその表面性が悪化していることがあるため、その上に形成するペロブスカイト型酸化物薄膜は、エピタキシャル成長しないことやパイロクロア相が形成されることがある。このような場合には、バッファ層を一切除去していない部分にはペロブスカイト型酸化物薄膜がエピタキシャル成長していることが必要である。

【 0 0 6 9 】

ペロブスカイト型酸化物薄膜として PbTiO_3 等の、PZT に比べてペロブスカイト型構造の結晶を形成し易い材料を用いることにより、バッファ層が除去された部分での強誘電体薄膜の結晶性を高めたり、パイロクロア相の形成を抑え

たりすることもできる。

【0070】

【実施例】

以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

〔実施例1〕

S i (1 0 0) 単結晶基板上に、Z r O₂ 薄膜、Y₂O₃ 薄膜、P t 薄膜、P b T i O₃ 薄膜、P Z T 薄膜がこの順で積層された積層薄膜を、以下の手順で形成した。

【0071】

まず、表面が (1 0 0) 面となるように切断して鏡面研磨した S i 単結晶ウエハ (直径 2 インチ、厚さ 2 5 0 μ m の円板状) を用意した。このウエハ表面を 4 0 % フッ化アンモニウム水溶液により、エッチング洗浄した。

【0072】

次に、図 1 に示す蒸着装置 1 を用い、真空槽 1 a 内に設置された回転および加熱機構を備えた基板ホルダ 3 に上記単結晶基板 2 を固定し、真空槽を 1 0⁻⁶ Torr まで油拡散ポンプにより排気した後、基板洗浄面を S i 酸化物を用いて保護するため、基板を 2 0 rpm で回転させ、酸素を基板付近にノズル 8 から 2 5 cc / 分の割合で導入しつつ、6 0 0 ° C に加熱した。これにより基板表面が熱酸化され、基板表面に厚さ約 1 nm の S i 酸化物膜が形成された。

【0073】

次いで、基板を 9 0 0 ° C に加熱し、回転させた。回転数は 2 0 rpm とした。このとき、ノズルから酸素ガスを 2 5 cc / 分の割合で導入すると共に、金属 Z r を蒸発源から蒸発させて前記基板表面に供給し、前工程で形成した S i 酸化物の還元と薄膜形成とを行った。なお、金属 Z r の供給量は、Z r O₂ の膜厚に換算して 1 0 nm とした。この薄膜は、X 線回折において Z r O₂ の (0 0 2) ピークが明瞭に観察され、(0 0 1) 単一配向で高結晶性の Z r O₂ 薄膜であることが確認された。また、この Z r O₂ 薄膜は、図 2 に示すように、R H E E D において完全なストリークパターンを示し、表面が分子レベルで平坦であって、かつ高結晶性のエピタキシャル膜であることが確認された。

【 0 0 7 4 】

次に、この ZrO_2 薄膜を形成した単結晶基板を基板とし、基板温度 $900^\circ C$ 、基板回転数 20 rpm 、酸素ガス導入量 15 cc/分 の条件で、基板表面に金属 Y を供給することにより、 Y_2O_3 薄膜を形成した。金属 Y の供給量は、 Y_2O_3 に換算して 40 nm とした。この Y_2O_3 薄膜の RHEED 像は、図 3 に示されるようにシャープなスポット状であった。このことから、この Y_2O_3 薄膜は、結晶性が良好なエピタキシャル膜であり、かつ、表面に凹凸が存在することがわかる。この Y_2O_3 薄膜の断面を、透過型電子顕微鏡により観察したところ、高さ 10 nm のファセット面が存在し、ファセット面の比率は 95% 以上であった。

【 0 0 7 5 】

次に、 Y_2O_3 薄膜上に、金属薄膜として、厚さ 100 nm の Pt 薄膜を形成した。基板温度は $700^\circ C$ 、基板回転数は 20 rpm とした。この Pt 薄膜の RHEED 像は、図 4 に示されるようにシャープなストリーク状であった。このことから、この Pt 薄膜は、結晶性が良好なエピタキシャル膜であり、かつ、表面が分子レベルで平坦であることがわかる。

【 0 0 7 6 】

また、 Pt 薄膜表面について、JIS B 0610 による十点平均粗さ R_z (基準長さ 1000 nm) を測定したところ、 $1.1 \sim 1.8\text{ nm}$ であり、平坦性に優れていることが直接確認できた。

【 0 0 7 7 】

次に、 Pt 薄膜上に、厚さ 30 nm の $PbTiO_3$ 膜を形成した。具体的には、基板を $600^\circ C$ に加熱し、 20 rpm で回転させた。そして、ECR 酸素源からラジカル酸素ガスを 10 cc/分 の割合で導入し、基板上に PbO 、 TiO_x ($x = 1.67$) をそれぞれの蒸発源から供給することにより $PbTiO_3$ 膜を形成した。蒸発源からの供給量は $PbO : TiO_2$ のモル比が $2 : 1$ になるように制御しながら行った。形成された $PbTiO_3$ 膜は、図 5 に示されるようにシャープなストリークを示し、表面が平坦で、結晶性が良好なエピタキシャル成長した膜となっていた。形成された $PbTiO_3$ 膜の比抵抗は、 $2 \times 10^{10}\ \Omega\text{ cm}$ であった。

【0078】

ここで、電子デバイスの構造上、Pt 薄膜を部分的にエッチングして、所望の寸法に加工しても良い。この場合、Pt 薄膜上には PbTiO_3 は cube on cube でエピタキシャル成長し、Pt 薄膜が存在しない場所上には、 PbTiO_3 は 45° 面内回転してエピタキシャル成長することがある。この場合、PZT は PbTiO_3 薄膜に対してエピタキシャルに成長する。つまり、Pt 薄膜上には PZT は cube on cube でエピタキシャル成長し、Pt 薄膜が存在しない場所上には、PZT も 45° 面内回転してエピタキシャル成長する。

【0079】

次に、 PbTiO_3 薄膜上に、厚さ 470nm の PZT 膜を形成した。基板温度を 600°C 、基板回転を 20rpm として、ECR 酸素源からラジカル酸素ガスを 10cc/分 の割合で導入した。基板上に PbO 、 TiO_x ($x=1.67$) および Zr をそれぞれの蒸発源から供給することにより PZT 膜を形成した。蒸発源からの供給量は $\text{PbO}:\text{ZrO}_2:\text{TiO}_2$ のモル比が $2:0.25:0.75$ になるように制御しながら行った。

【0080】

この PZT 膜の組成（原子比）を蛍光 X 線分光法より調べたところ、
 $\text{Pb}/(\text{Ti}+\text{Zr})=1.00$
 $\text{Zr}/\text{Ti}=0.330$
 であった。

【0081】

形成された PZT 膜の RHEED 像は、図 6 に示されるようにシャープなストリーク状のパターンを示した。また、上記の方法で作成した、 $\text{PZT}/\text{PbTiO}_3/\text{Pt}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{Si}(100)$ 構造の積層薄膜の X 線回折を測定した結果、図 7 に示されるように、各層の (100) または (001) と等価なピークのみが観測され、この積層薄膜は、高結晶性のエピタキシャル成長した膜であることが確認された。

【0082】

次に、この積層薄膜を用いて、図 8 に示した構造の FBAR 素子を作製した。

【 0 0 8 3 】

図示する F B A R 素子は、ビアホール 2 1 が形成された S i (1 0 0) 単結晶基板（以下、単に S i 基板という）2 2 を有し、S i 基板 2 2 上に、酸化物薄膜等からなるバッファ層 2 3、P t 等の導電性薄膜からなる下地電極 2 4、P b T i O₃ 等のペロブスカイト型酸化物薄膜 2 5、P Z T 等の強誘電体薄膜 2 6 および A u 等の導電薄膜からなる上部電極 2 7 をこの順で設けたものである。ビアホール 2 1 は、図中下面側から S i を異方性エッチングすることにより形成したものであり、このビアホール 2 1 により、その上に積層された薄膜がダイヤフラムを構成している。S i 基板 2 2 の下面は、ダイボンド剤 3 0 によりパッケージ 3 1 の底面に接着され、パッケージ 3 1 の上部は蓋 3 3 により封止されている。

【 0 0 8 4 】

先ず、S i (1 0 0) 基板 2 2 上に、Z r O₂、および Y₂O₃ のバッファ層 2 3、P t の下地電極 2 4 をこの順で形成した後、P t 層 2 4 をエッチングにより部分的に除去してパターンニングし、その上に P b T i O₃ のペロブスカイト型酸化物薄膜 2 5、続いて P Z T 膜 2 6 を蒸着により形成した。ここで、P t 電極面積は 2 0 μ m × 2 0 μ m である。このとき、P b T i O₃ 及び P Z T 膜の一部は Y₂O₃ 上に形成されることになるが、P t 上、Y₂O₃ 上ともに P b T i O₃ および P Z T 膜はエピタキシャル成長していることが、R H E E D により確認された。P Z T 薄膜の組成は Z r : T i 原子比で 0. 2 5 : 0. 7 5 とし、膜厚は 5 0 0 n m とした。続いて、A l からなる上部電極 2 7 を形成、電極面積が 2 0 μ m × 2 0 μ m 角となるようにパターンニング加工し、S i 基板 2 2 をエッチングすることによりビアホール 2 1 を形成した。最後に、ダイシング装置でチップに分割し、ダイボンド剤 3 0 を用いてパッケージ 3 1 に搭載した後、ワイヤー 3 2 により配線し、蓋 3 3 により封止して素子を完成させた。

【 0 0 8 5 】

この F B A R 素子を測定した。最初に、P Z T 膜に直流電圧を印加しない状態で測定した。共振周波数、反共振周波数は、それぞれ 2. 2 G H z、2. 5 6 G H z であった。共振・反共振周波数でのインピーダンス差は 3 1 d B であった。また、電気機械結合係数を求めると $k^2 = 3 9 \%$ と、極めて優れた特性が得られた。

これらの特性は、P Z T 膜に印加する直流電圧を変化させても、ほとんど変わらなかった。

【 0 0 8 6 】

比較のため、P b T i O₃ 層を有していない、P Z T / P t / Y₂O₃ / Z r O₂ / S i (1 0 0) 構造の積層薄膜を用いた F B A R 素子を作製した。積層薄膜の作製、および素子の作成方法は上記の P b T i O₃ 層を有したものと同じである。

【 0 0 8 7 】

この F B A R 素子を測定したところ、P Z T 膜に直流電圧を印加しない場合にはほとんど共振および反共振が見られず、直流 9 V の電圧を印加してもインピーダンス差、および電気機械結合係数は、最大でそれぞれ 2 0 d B 、 3 3 % と、P b T i O₃ を有する場合に比べ、劣っていた。

【 0 0 8 8 】

このことから、本発明の積層薄膜、およびそれを用いた電子デバイスは極めて優れた特性を持つことが分かった。

【 0 0 8 9 】

【発明の効果】

本発明では、S i (1 0 0) 基板上にまず P b T i O₃ 等のペロブスカイト型酸化物薄膜をエピタキシャル成長させ、その上に P Z T 等の強誘電体膜をエピタキシャル成長させることにより、S i (1 0 0) 基板上で優れた特性を有する強誘電体膜、その製造方法を得ることができる。

【 0 0 9 0 】

また、バッファ層をエッチング等により加工あるいは除去してパターンを形成した場合、ペロブスカイト型酸化物薄膜として P b T i O₃ 等の、P Z T に比べてペロブスカイト型構造の結晶を形成し易い材料を用いることにより、バッファ層が除去された部分での強誘電体薄膜の結晶性を高めたり、パイロクロア相の形成を抑えたりすることもできる。

【 0 0 9 1 】

本発明の積層薄膜は、各種電子デバイス、例えば半導体プロセスにより加工し

て、キャパシタおよびFETのゲートとして構成した半導体記憶装置、赤外線センサ等の薄膜強誘電体素子、AFM（原子間力顕微鏡）プローブ等により強誘電体を分極反転させて情報を記録する記録媒体、あるいは、移動体通信機等に利用される、FBAR等の薄膜振動子、薄膜VCO、薄膜フィルタ、液体噴射装置等に利用される薄膜圧電体素子、などに適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の積層薄膜の形成に用いられる蒸着装置の一例を示す説明図である。

【図2】

結晶構造を示す図面代用写真であって、Si単結晶基板上に形成された ZrO_2 薄膜のRHEED像である。

【図3】

結晶構造を示す図面代用写真であって、図2にRHEED像を示す ZrO_2 薄膜上に形成された Y_2O_3 薄膜のRHEED像である。

【図4】

結晶構造を示す図面代用写真であって、図3にRHEED像を示す Y_2O_3 薄膜上に形成されたPt薄膜のRHEED像である。

【図5】

結晶構造を示す図面代用写真であって、図4にRHEED像を示すPt薄膜上に形成された $PbTiO_3$ 薄膜のRHEED像である。

【図6】

結晶構造を示す図面代用写真であって、図5にRHEED像を示す $PbTiO_3$ 薄膜上に形成されたPZT薄膜のRHEED像である。

【図7】

PZT/ $PbTiO_3$ /Pt/ Y_2O_3 / ZrO_2 /Si(100)構造で形成された積層薄膜のX線回折チャートである。

【図8】

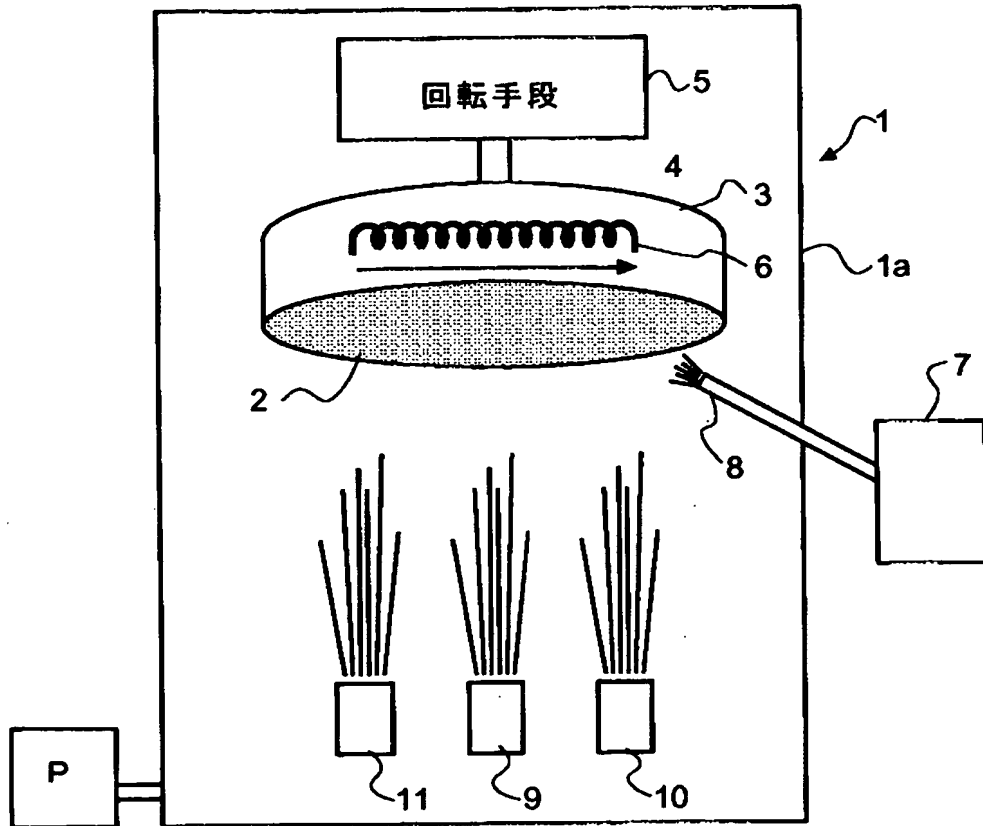
本発明の積層薄膜を用いて作製したFBAR素子の構造図である。

【符号の説明】

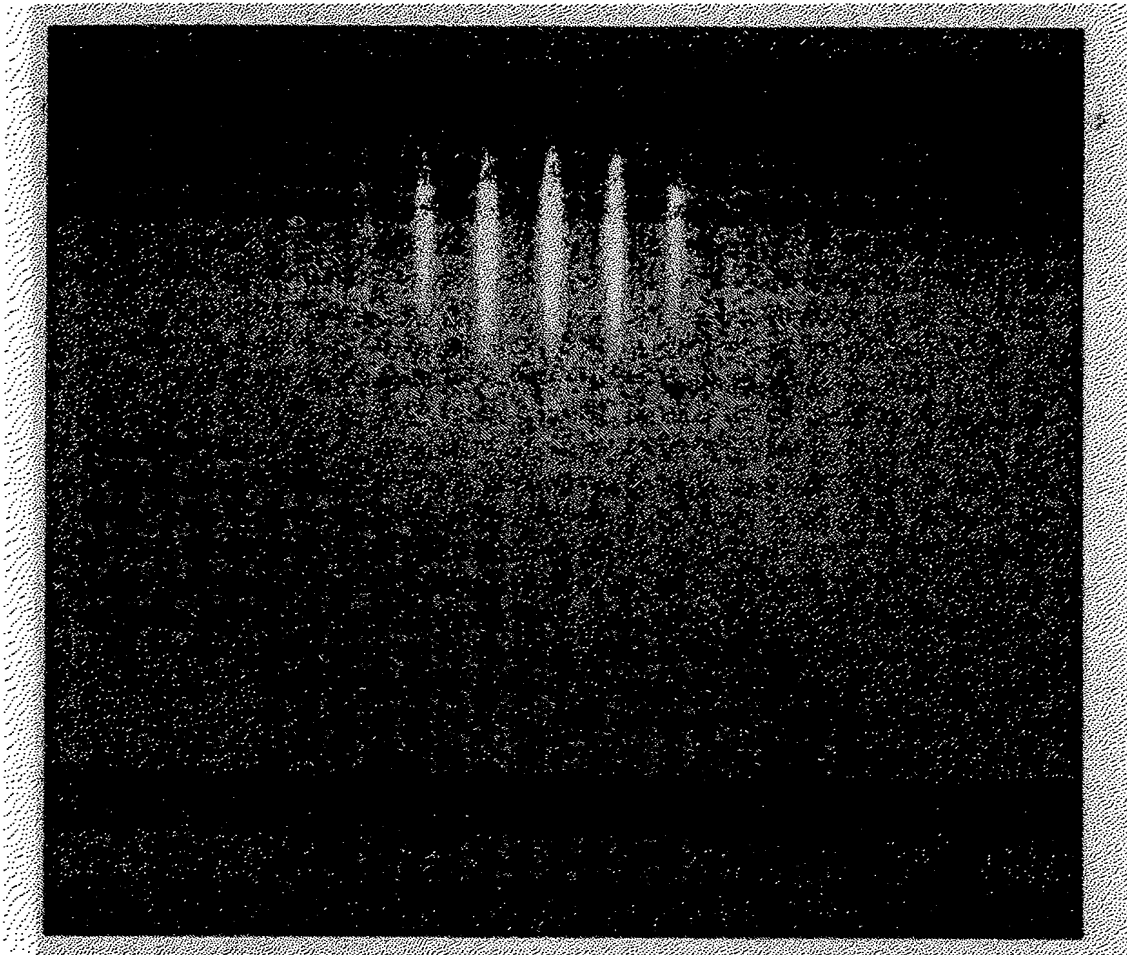
- 1 蒸着装置
 - 1 a 真空槽
- 2 基板
- 3 ホルダ
- 4 回転軸
- 5 モータ
- 6 ヒータ
- 7 酸化性ガス供給装置
- 8 酸化性ガス供給口
- 9 第 1 蒸発部
- 1 0 第 2 蒸発部
- 1 1 第 3 蒸発部
- 2 1 ビアホール
- 2 2 S i
- 2 3 $Z r O_2$ 薄膜
- 2 3 $Y_2 O_3$ 薄膜
- 2 4 P t 薄膜
- 2 5 $P b T i O_3$ 薄膜
- 2 6 P Z T 薄膜
- 2 7 A l 電極
- 3 0 ダイボンド剤
- 3 1 パッケージ
- 3 2 ワイヤー
- 3 3 蓋

【書類名】 図面

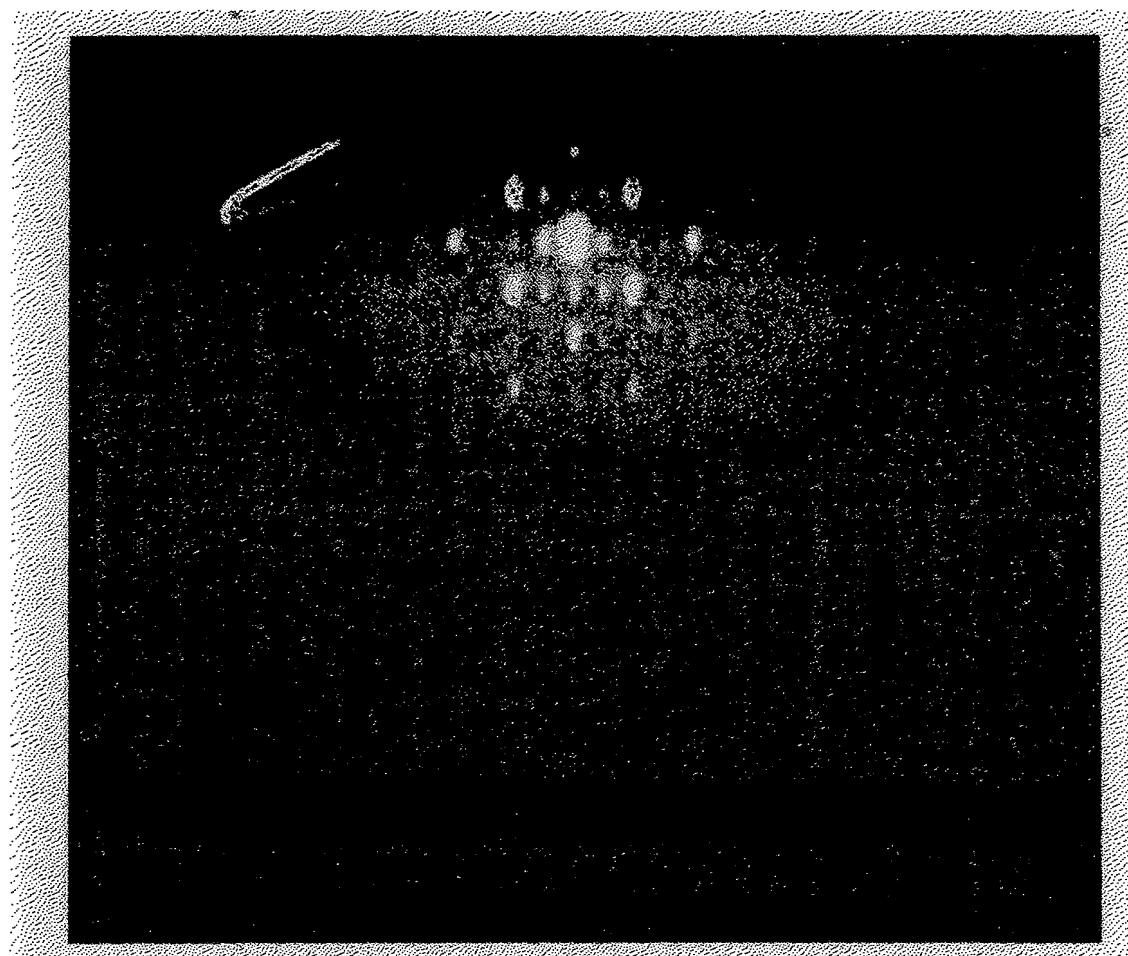
【図 1】



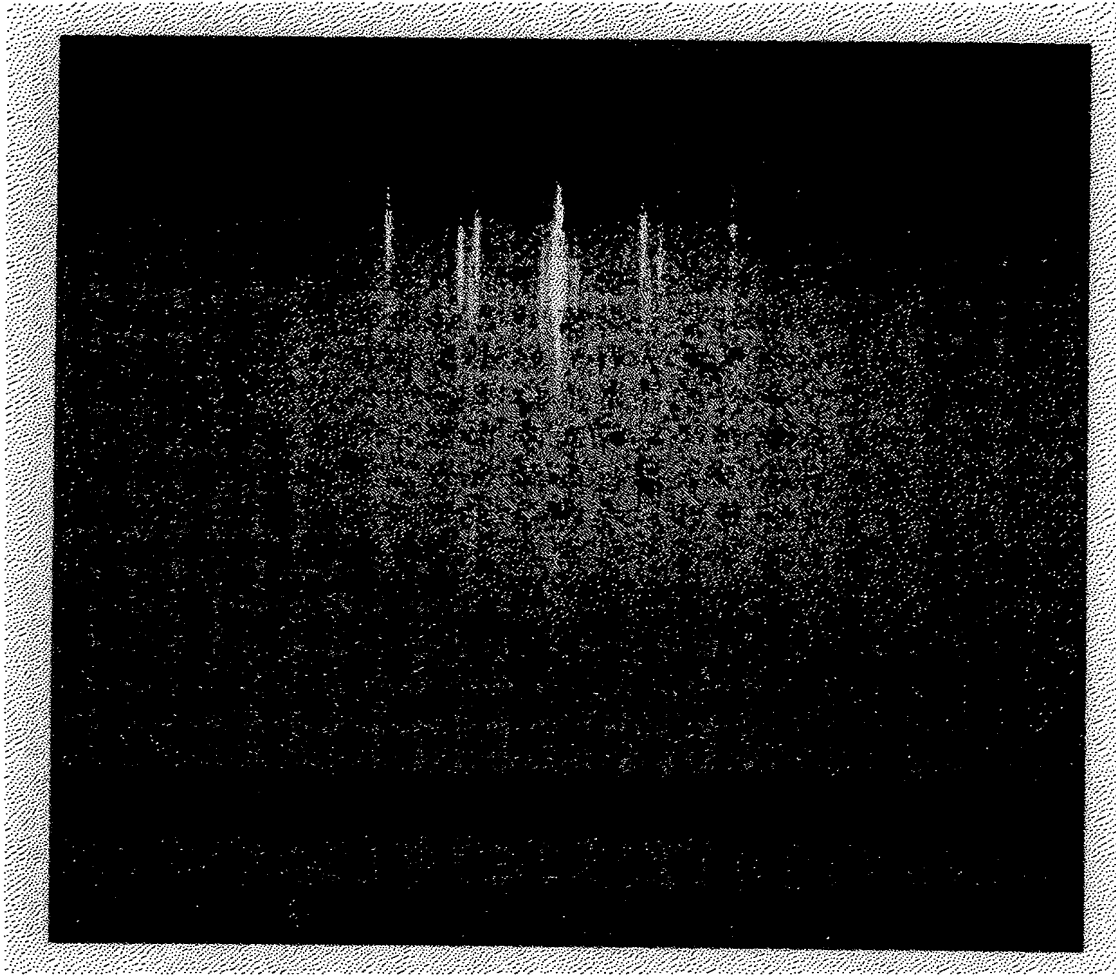
【図 2】



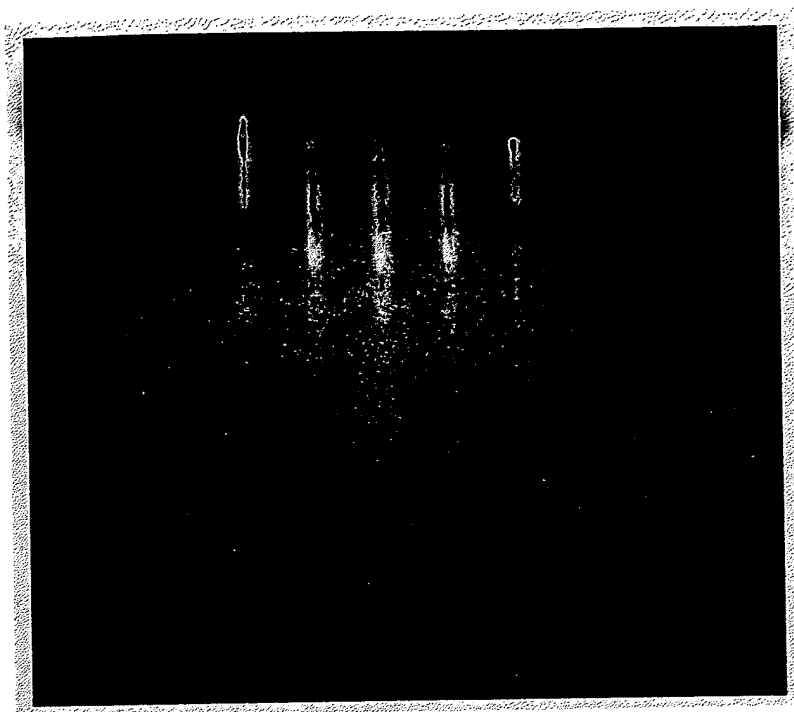
【図 3】



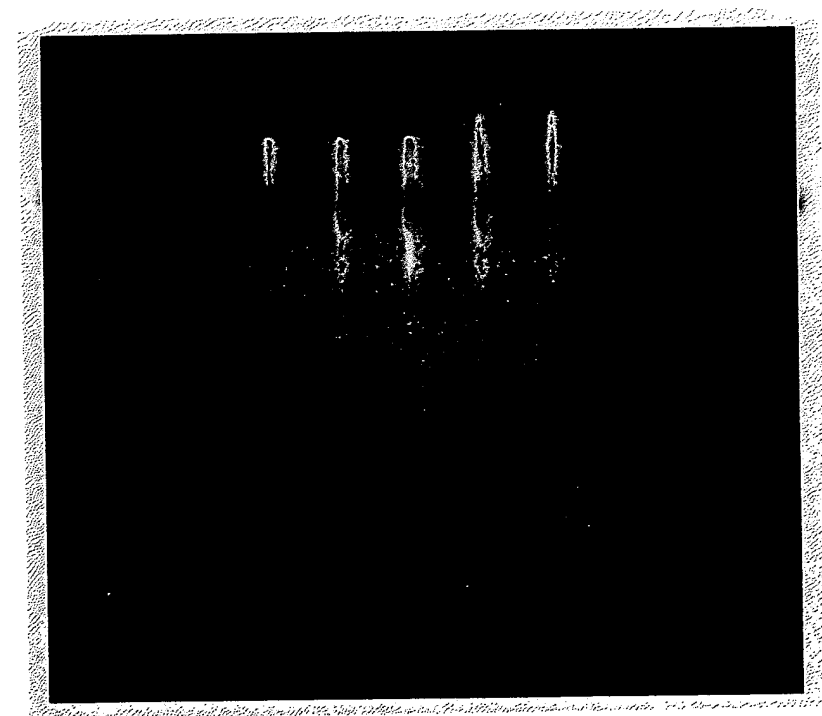
【図 4】



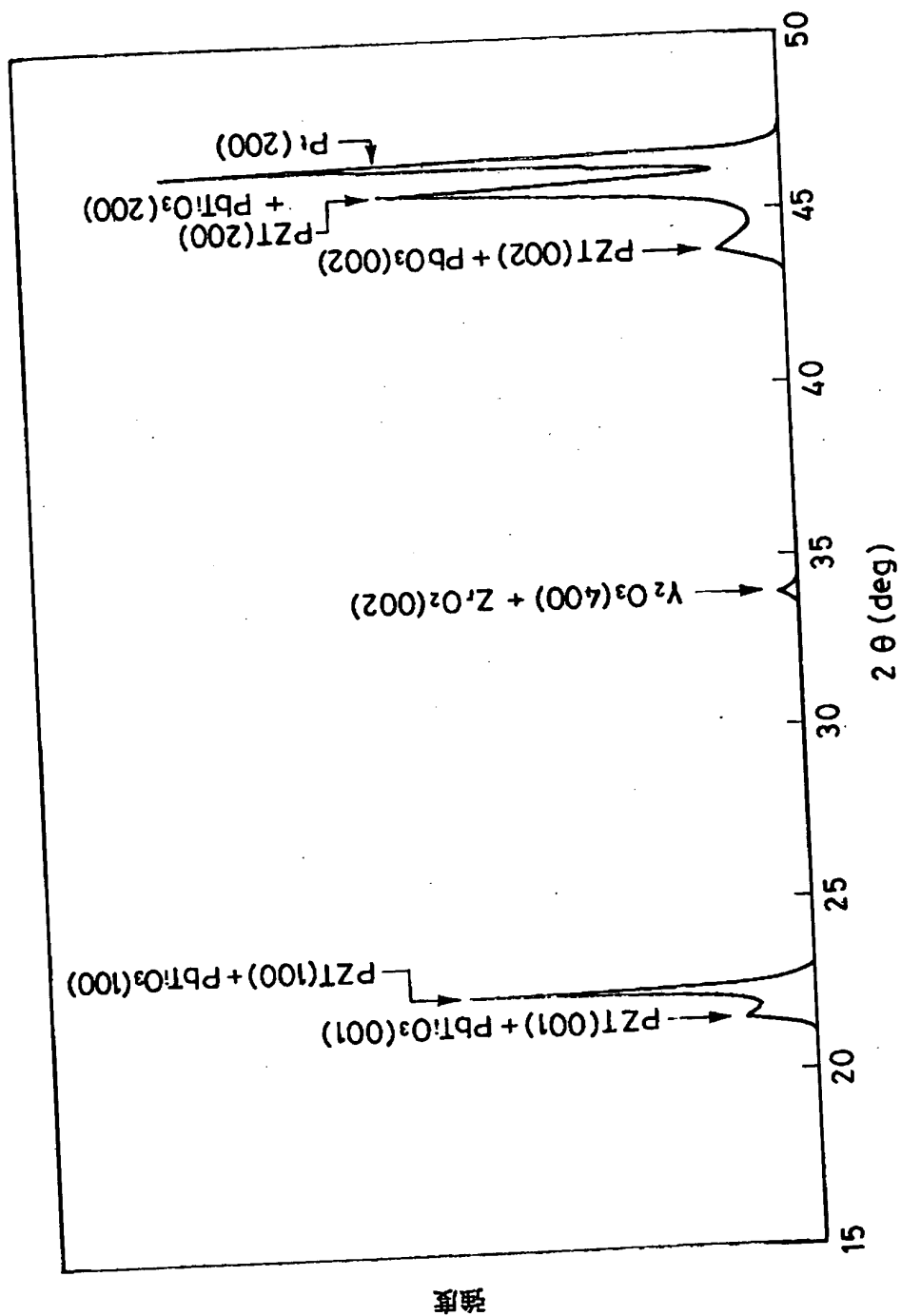
【図5】



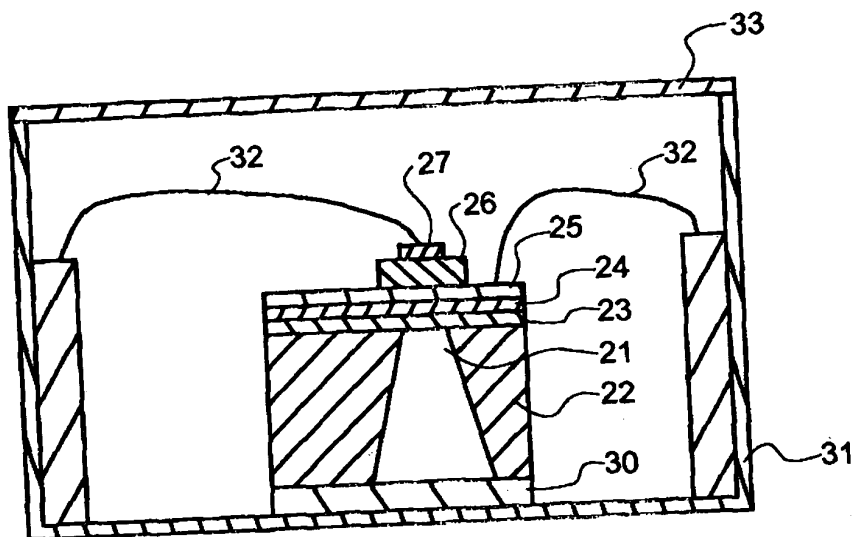
【図6】



【図7】



【図8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Si 基板上で、より一層特性に優れた強誘電体薄膜を含む積層薄膜、その製造方法、およびその積層薄膜を有する電子デバイスを提供する。

【解決手段】 Si 基板上にエピタキシャル成長した積層薄膜で、酸化物薄膜を含むバッファ層を有し、前記バッファ層上に(100)または(001)配向のペロブスカイト型酸化物薄膜を有し、前記ペロブスカイト型酸化物薄膜上にエピタキシャル成長した強誘電体薄膜を有する構成の積層薄膜およびその製造方法、電子デバイスとした。

【選択図】 なし

特2000-128230

認定・付加情報

特許出願の番号
受付番号
書類名
担当官
作成日

特願2000-128230

50000537610

特許願

第五担当上席

0094

平成12年 4月28日

<認定情報・付加情報>
【提出日】

平成12年 4月27日

次頁無

出証特2001-303930

特2000-128230

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003067]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

氏 名

ティーディーケイ株式会社